ATOMES POLYELECTRONIQUES

Atomes polyélectroniques

I. Résolution de l'équation de Schrödinger

II. Configuration électronique

I. Résolution de l'équation de Schrödinger

Équation de Schrödinger : $\hat{H}\left(\Psi\right) = E \cdot \Psi$

Résolution impossible sans approximation du fait des répulsions entre électrons.

I.1) approximation orbitalaire ou monoélectronique

I.2) notion d'effet d'écran

I.3) fonctions propres monoélectroniques

I.4) diagramme énergétique

I.1) Approximation orbitalaire ou monoélectronique

L' approximation orbitalaire : Pour un atome comportant *i* électrons, la fonction d'onde atomique est égale au produit de *i* fonctions d'onde monoélectroniques indépendantes (répulsion entre électrons négligée)

Négliger totalement la répulsion entre électrons est une approximation trop grossière

→ On introduit la notion d'effet d'écran pour prendre en compte l'influence des électrons en restant dans une approximation qui va permettre de résoudre l'équation de Schrödinger

I.2) Notion d'effet d'écran

Atome polyélectronique de numéro atomique Z :

➢charge du noyau = Z.e

avec e: charge élémentaire = $1,6.10^{-19}$ C

➢Z également appelé nombre de charge

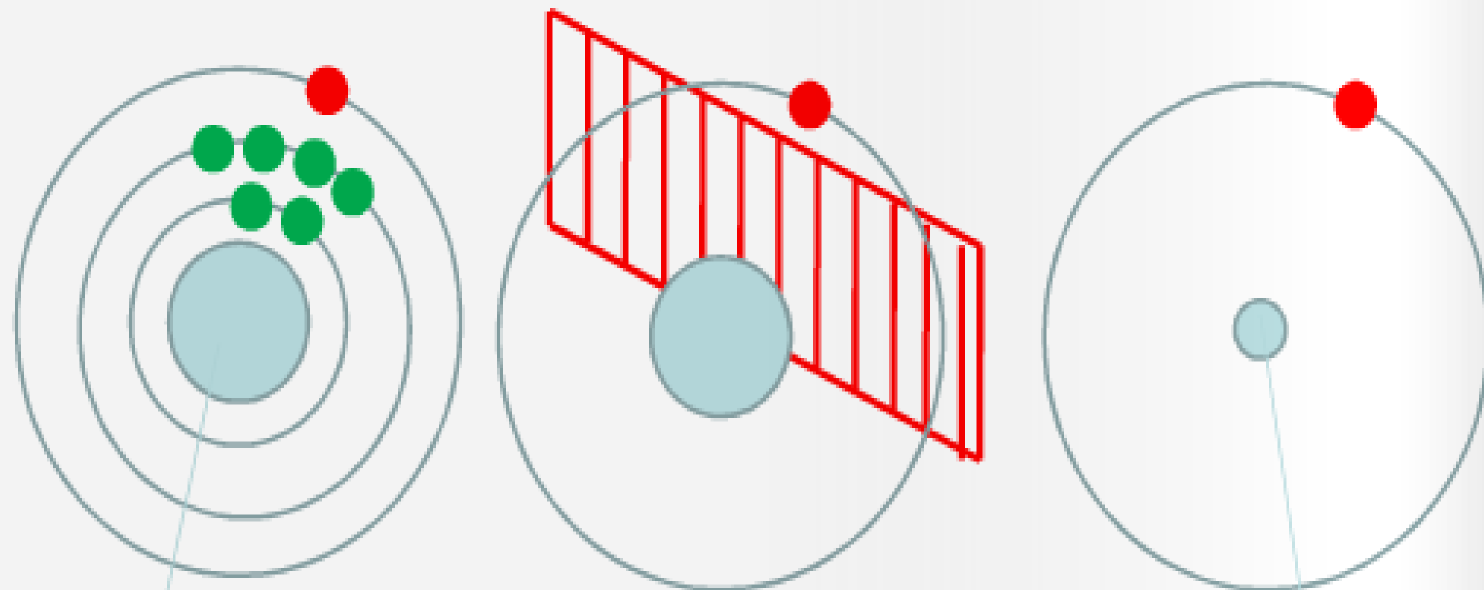
On considère qu'un électron donné est soumis à l'action d'un noyau ayant un nombre de charge dit *nombre de charge effectif Z** inférieur au nombre de charge Z du noyau de l'atome.

$$Z^* = Z - \sigma$$

où σ, appelée constante d'écran, représente l'effet moyen exercé par les autres électrons sur l' électron donné.

Par abus de langage, Z* est également appelée charge effective (en réalité la charge effective est Z*.e)

I.2) Notion d'effet d'écran



Noyau de numéro atomique Z

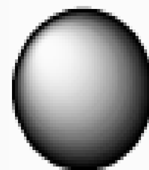
Ecran entre l'électron et le noyau
→ Constante d'écran σ

Noyau fictif de numéro atomique $Z^* = Z - \sigma$

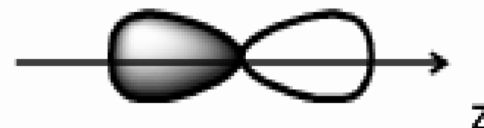
I.3) Fonctions propres monoélectroniques

Chaque électron va pouvoir être décrit dans l'approximation orbitalaire par une des fonctions propres solutions du cas simple de l'atome d'hydrogène (1s, 2s, 2p, etc).

La représentation des orbitales atomiques est la même que dans le cas de l'atome d'hydrogène.



OA ns



OA np_z

Pour les fonctions propres l'influence de l'écran des autres électrons n'intervient pas → ce sont les énergies qui vont être modifiées par rapport au cas de l'atome d'hydrogène par l'effet d'écran des autres électrons.

I.4) Diagramme énergétique

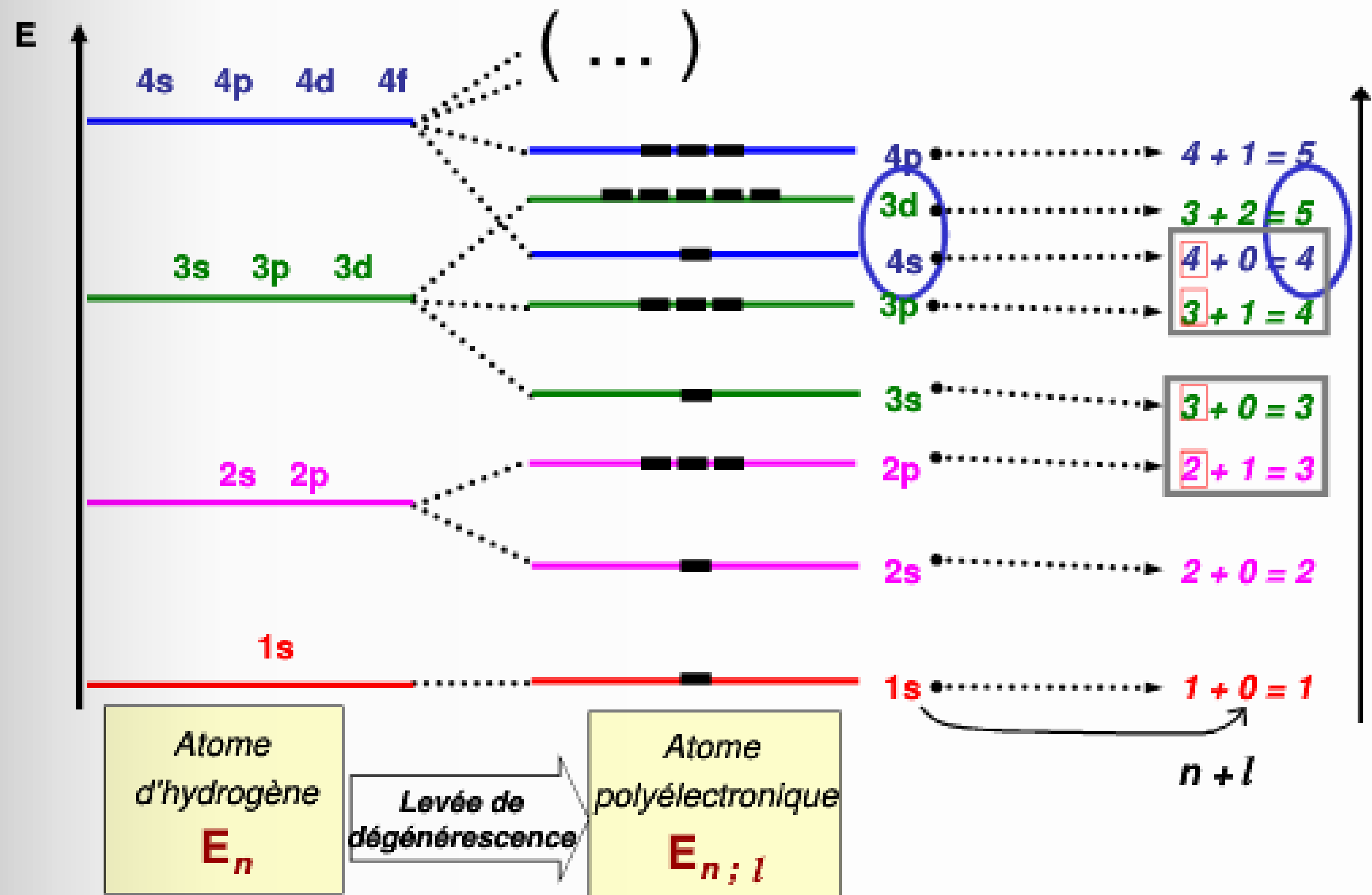
systèmes polyélectroniques
→introduction de l'effet d'écran
→ énergies dépendent de n et de *l* : $E_{n,l}$

Règle de Klechkovski

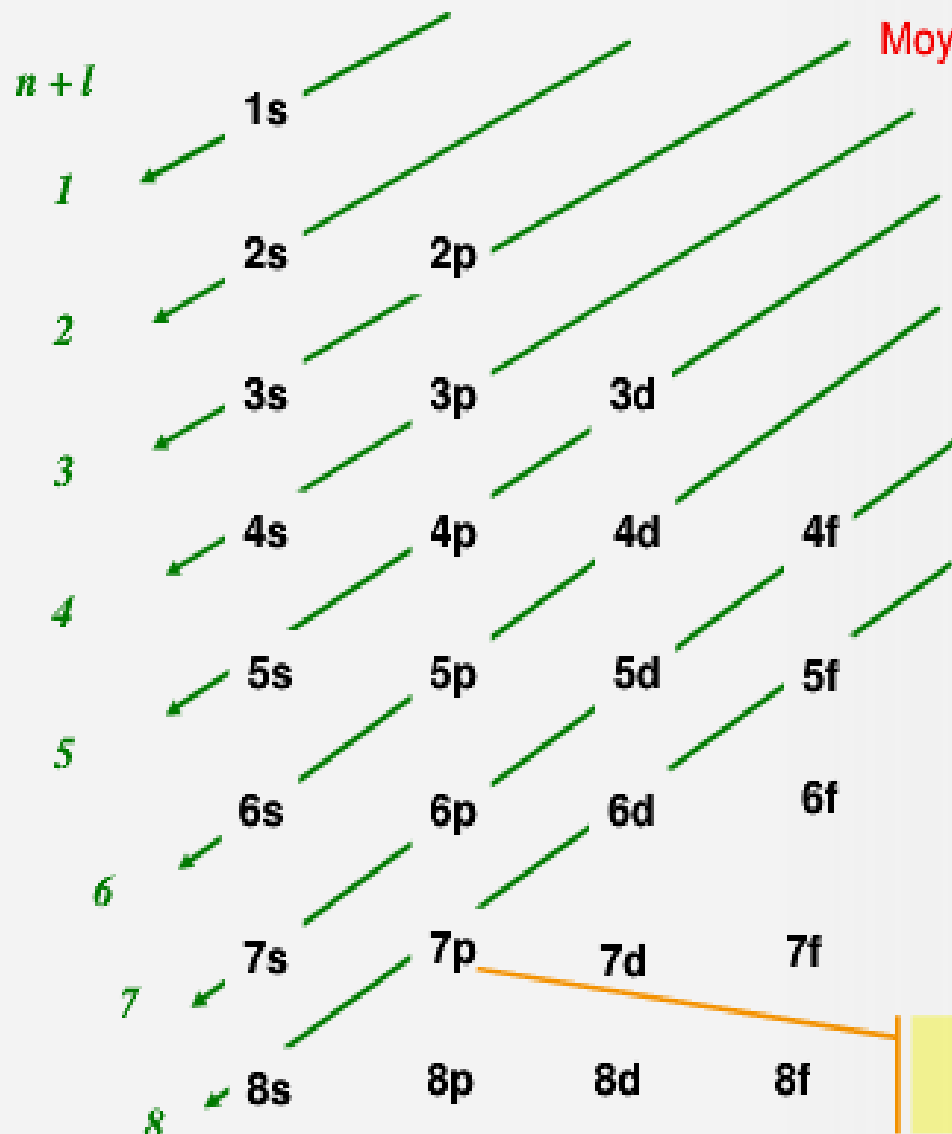
L'énergie des orbitales atomiques augmente quand la somme (n + *l*) augmente.

Lorsque la somme (n + *l*) est identique pour 2 OA,
l 'OA de plus basse énergie est celle pour laquelle n est le plus petit.

I.4) Diagramme énergétique



I.4) Diagramme énergétique



Moyen mnémotechnique pour la règle de Klechkovski

D'où l'ordre:
1s
2s
2p
3s
3p
4s
3d
4p
5s,
etc.

118 électrons lorsque la couche 7p est remplie

II. Configuration électronique

II.1) position du problème

II.2) règles de “remplissage”

II.3) Electrons de coeur / de valence; représentation de Lewis d’un atome

II.4) exceptions aux règles de remplissage

II.5) configuration électronique des ions à l’état fondamental

II.1) Position du problème

Écrire une configuration électronique d'un atome
=
Répartir les électrons de l' atome sur les différents niveaux énergétiques
=
« *Remplir* » les électrons dans les différentes orbitales atomiques

Rappel → une OA est décrite par 3 nombres quantiques: n, ℓ et m.

Mais lorsqu'on s'intéresse au remplissage des OA par des électrons, on prend en compte un 4ème nombre quantique qui rend compte des propriétés magnétiques de l'électron.

4ème nombre quantique : nombre quantique de spin

L'électron possède un mouvement de révolution sur lui-même appelé « spin »

$$s = {}^{1}/_{2}$$

Le sens de rotation est caractérisé par le « moment magnétique de spin »

$$m_s = +\ {}^{1}/_{2} \text{ ou } -\ {}^{1}/_{2}$$

II.2) Règles de “remplissage”

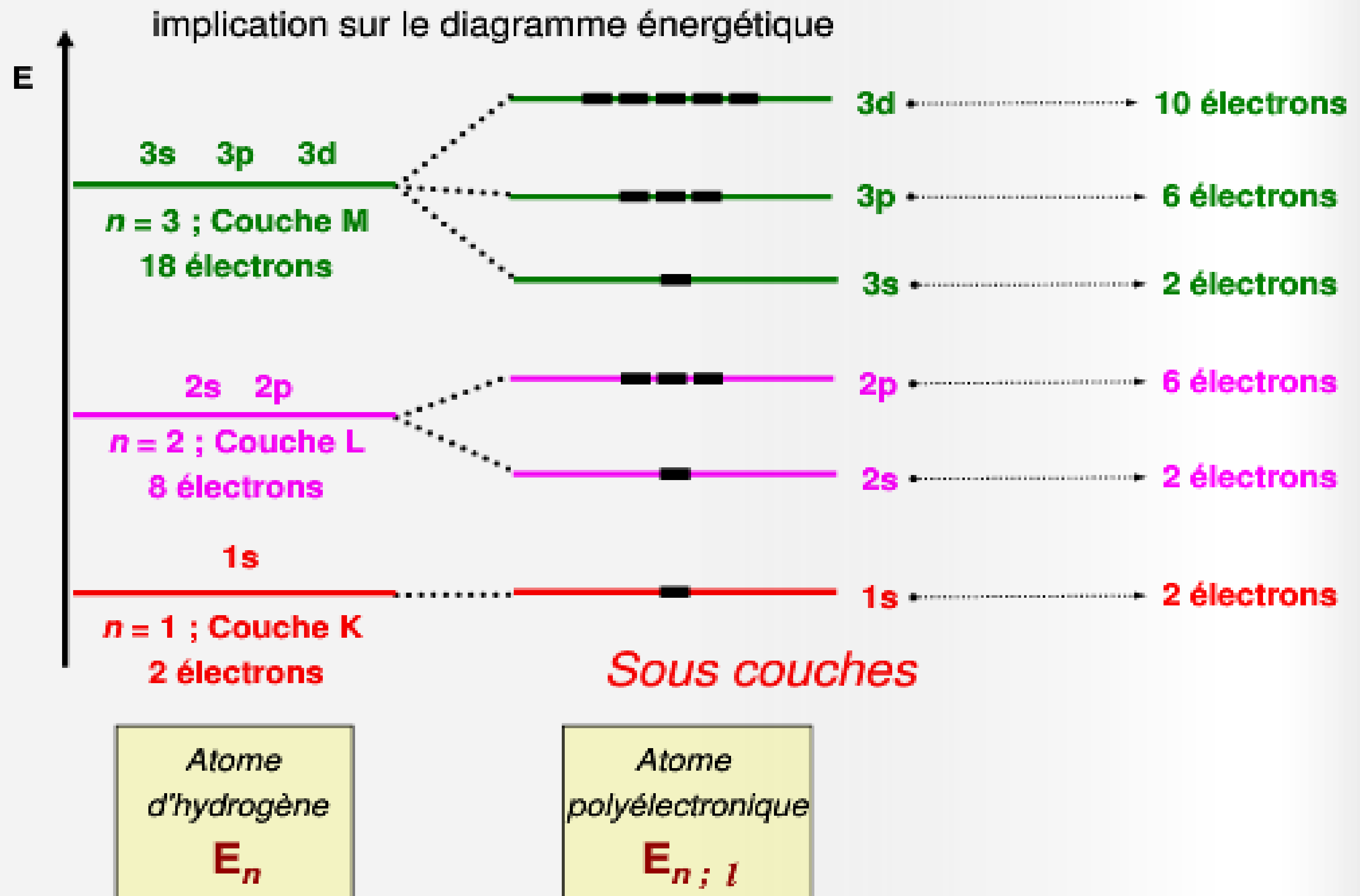
i) Principe d'exclusion de Pauli

Dans le même atome, il ne peut pas y avoir 2 électrons dont les 4 nombres quantiques sont identiques

Un électron 1s peut être décrit par :	$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$m_s = + {}^1/_2$
ou	$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$m_s = - {}^1/_2$

Conséquence → Une OA donnée (n, *l* et m donnés) ne peut décrire que 2 électrons

II.2) Règles de “remplissage”



II.2) Règles de "remplissage"

ii) Règle de stabilité

On « remplit » les OA par ordre croissant d'énergie en commençant par l'OA de plus basse énergie (OA 1s)

- de manière à obtenir la configuration de minimum d'énergie
- valable pour la configuration électronique dans l'état fondamental !

- ordre croissant d'énergie des OA est donné par la règle de Klechkovski

II.2) Règles de "remplissage"

iii) Les 3 types de représentation de la configuration électronique

Illustration des 3 types de représentation sur l'exemple de l'atome de Bore ($_5B$)dans son état fondamental:

Représentation dans le diagramme énergétique

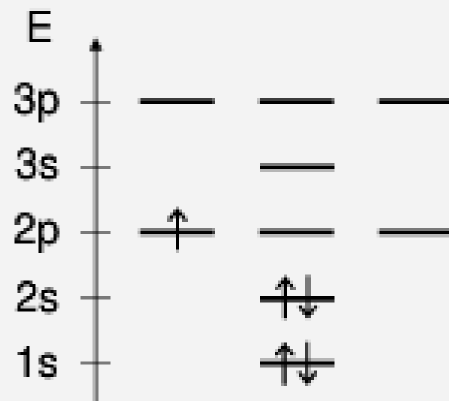
les électrons sont représentés par des flèches verticales.

↑ **: électron de m_s** = +1/2

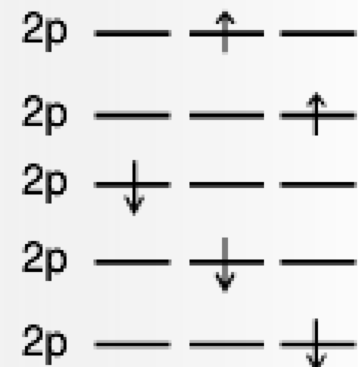
↓ **: électron de m_s** = -1/2

↑↓ **: deux électrons décrits par la même OA. Ces électrons sont anti-parallèles (m_s différents)** pour respecter le principe d'exclusion de Pauli

Une représentation possible

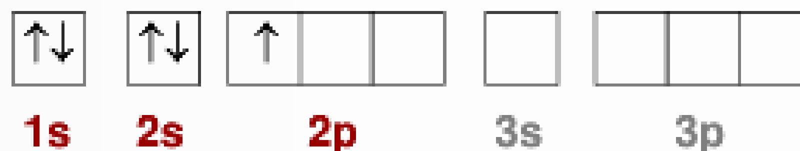


Les 5 autres représentations équivalentes (les niveaux 1s et 2s étant les mêmes)



II.2) Règles de "remplissage"

Représentation en cases quantiques :
les OA sont représentées par des cases appelées « *cases quantiques* ».
Les cases accolées représentent des OA dégénérées.



Idem : 5 autres représentations équivalentes

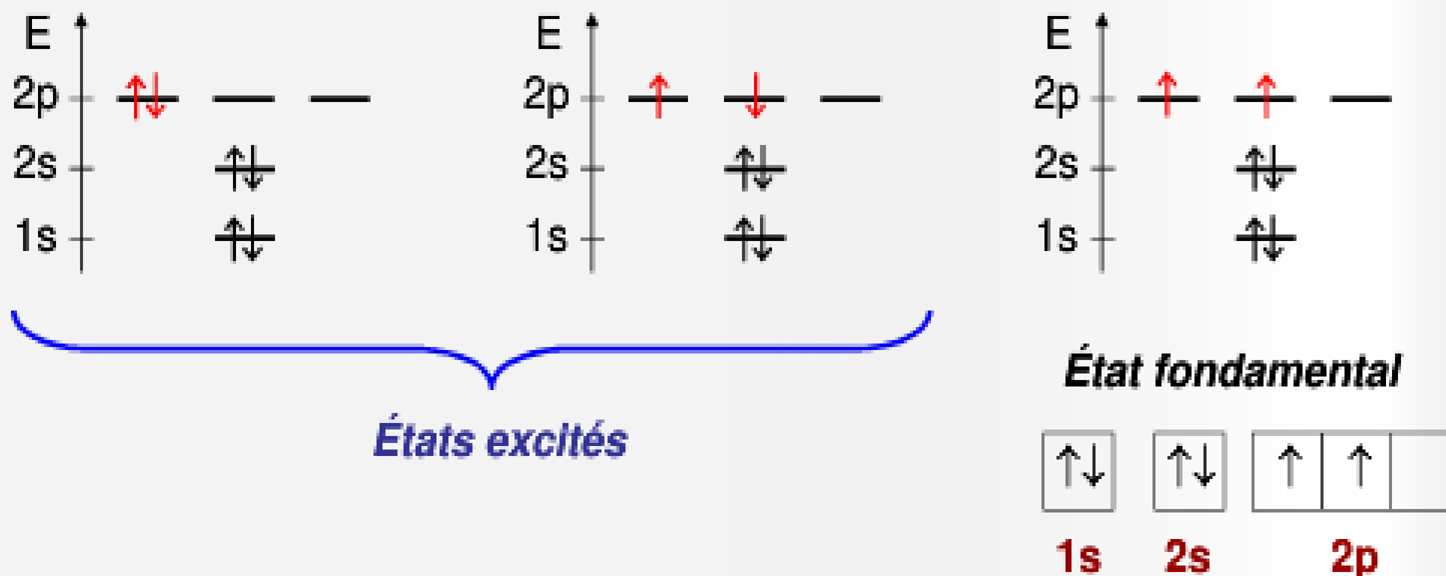
Ecriture simplifiée de la configuration électronique:



II.2) Règles de "remplissage"

iv) La règle de Hund

Exercice : *configuration électronique du carbone ($_6C$) dans son état fondamental ?*

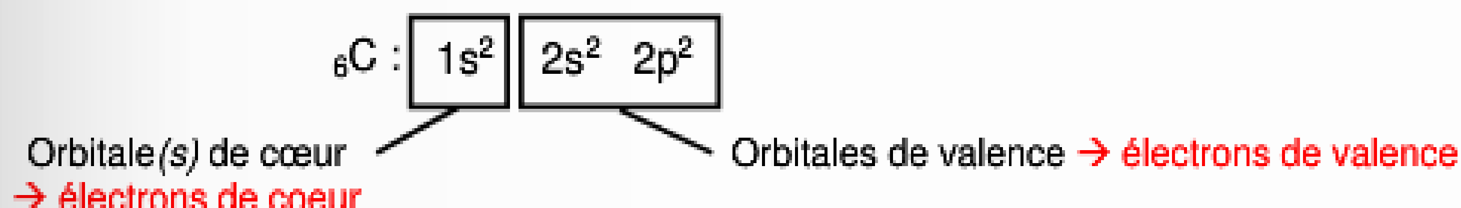


Règle de Hund : Pour des orbitales dégénérées, l'état de stabilité maximum est obtenu lorsque les électrons occupent le nombre max de ces OA dégénérées, leur spin étant parallèles.

Attention : l'écriture simplifiée de la configuration électronique (ici $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) ne fait pas apparaître cet état de stabilité maximum selon la règle de Hund.

II.3) Electrons de coeur / de valence; représentation de Lewis d'un atome

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal n est le plus élevé + ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

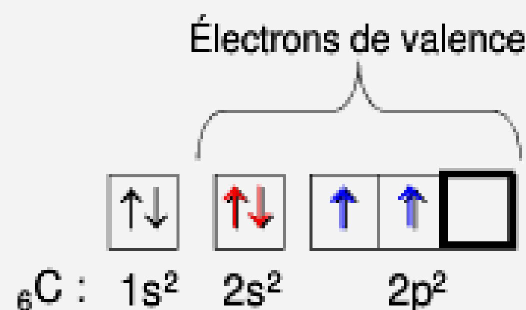


Les électrons de valence sont moins liés au noyau que les électrons de cœur.

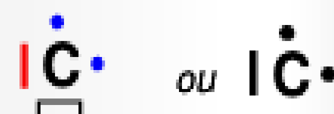
La représentation de Lewis des atomes ne tient compte que des **électrons de valence**.
Les **électrons célibataires** sont représentés par des **points**.
Les **doublets d' électrons** sont représentés par des **tirets.**
Une OA de valence vide peut-être représentée par un rectangle vide (= lacune électronique).

II.3) Electrons de coeur / de valence ; représentation de Lewis

exemples de représentation de Lewis:



Représentation de Lewis du carbone dans son état fondamental :



Remarque : Autre représentation de Lewis pour le carbone :









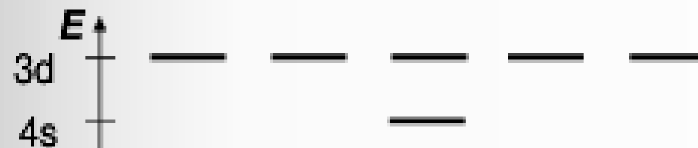


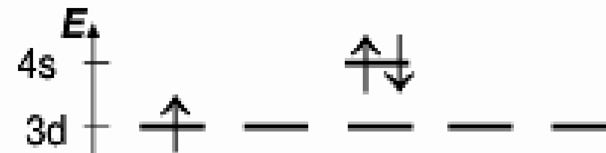
II.4) Exceptions aux règles de remplissage

i) Limite à la règle de Klechkovski : inversion des sous-couches 4s et 3d

OA « vides » : *Règle de Klechkovski*

Présence d 'au moins un électron *3d*





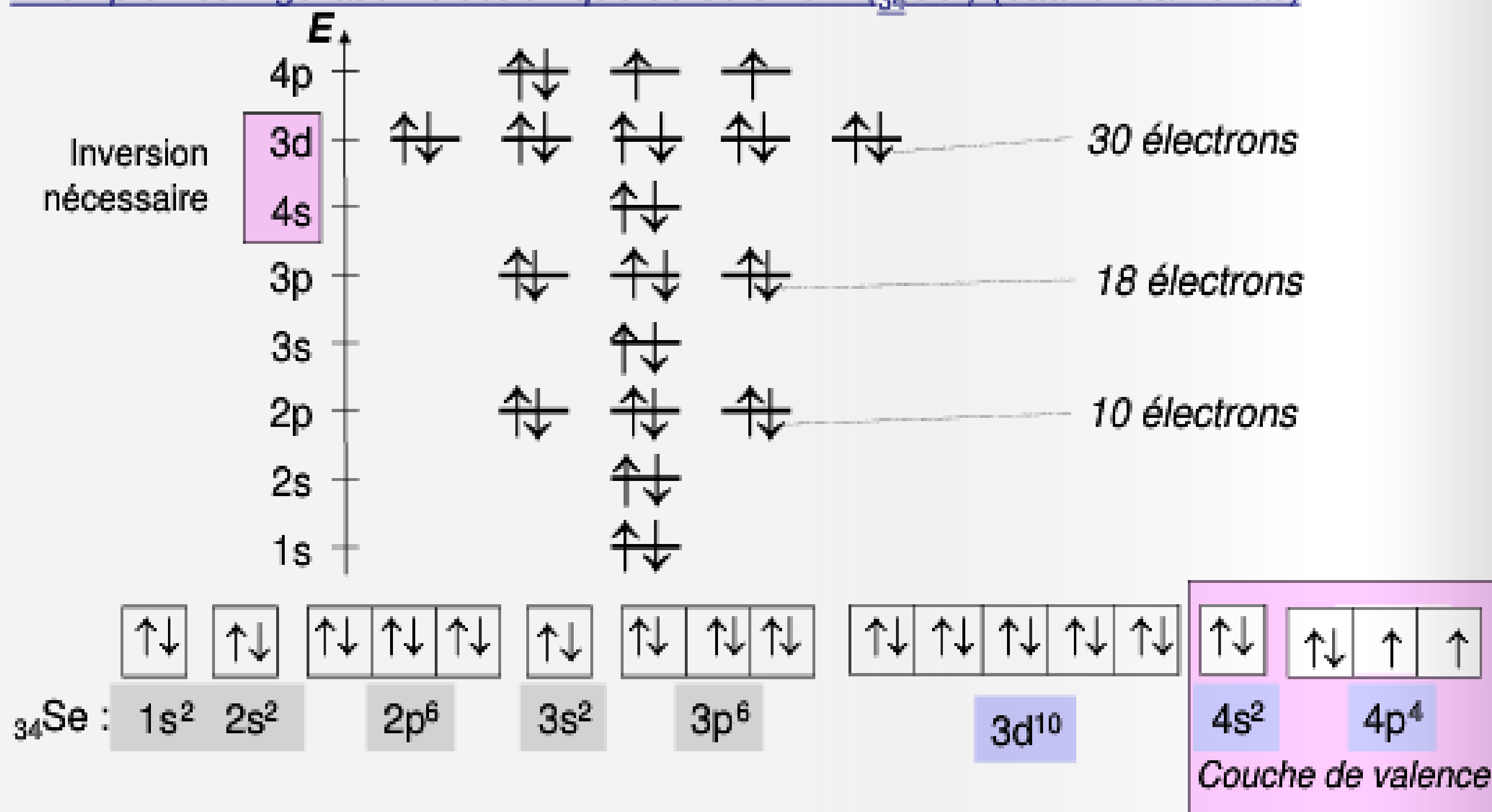
Attention : la sous-couche 4s possède bien ses 2 électrons même si la sous-couche 3d n'est pas complète

Remarque :

inversion identique pour les sous-couches 5s et 4d,
puis 6s et 4f,
puis 7s et 5f

II.4) Exceptions aux règles de remplissage

Exemple : configuration électronique du sélénium ($_{34}Se$) (état fondamental)

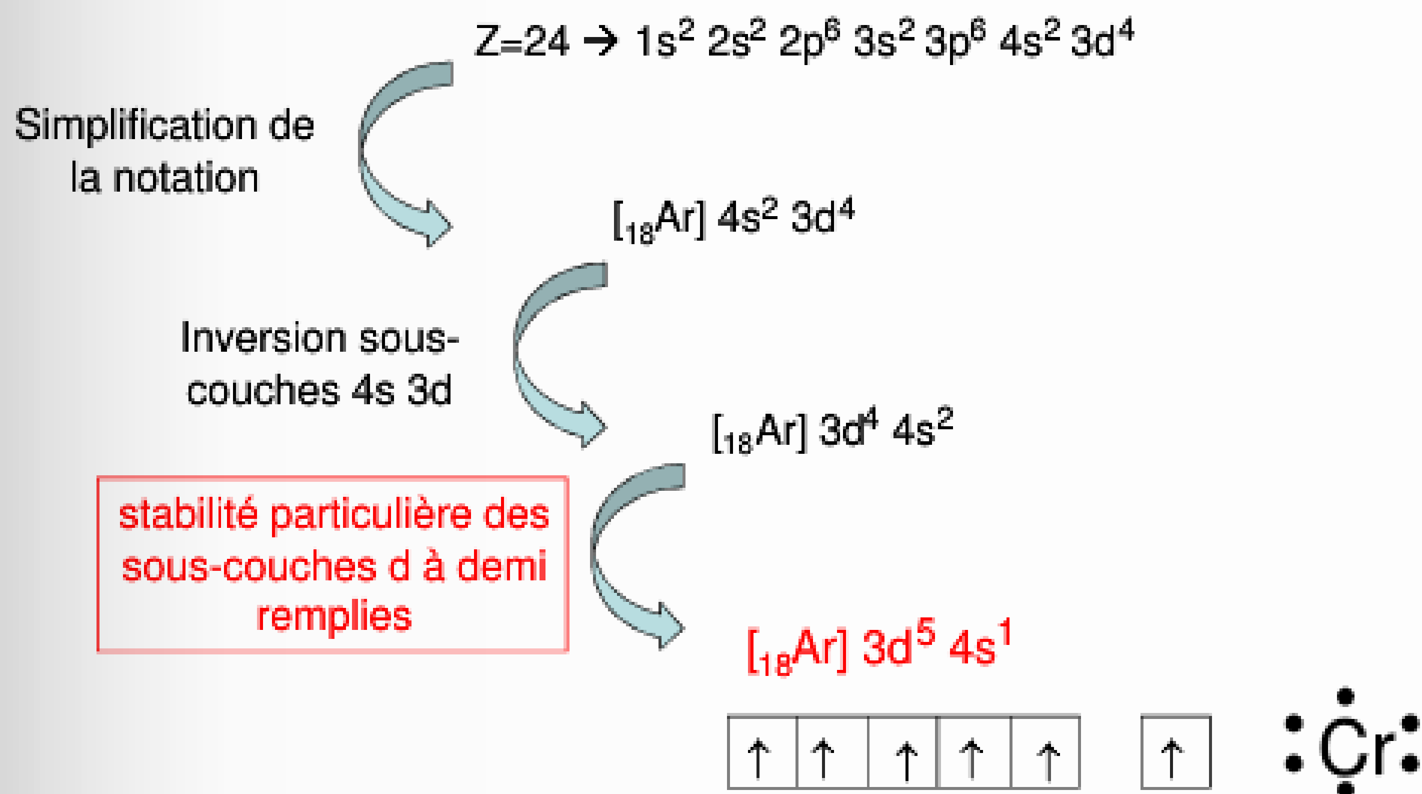


Représentation de Lewis du sélénium dans son état fondamental : I Se

II.4) Exceptions aux règles de remplissage

ii) Stabilité particulière des sous-couches d à demi ou totalement remplies

- ***cas du chrome $_{24}Cr$***



II.4) Exceptions aux règles de remplissage

- ***cas du cuivre $_{29}Cu$***



Simplification de la notation

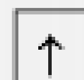


Inversion sous-couches 4s 3d



stabilité particulière des sous-couches d totalement remplies





Cu•

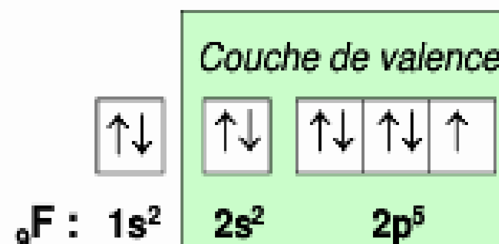
II.5) Configuration électronique des ions à l'état fondamental

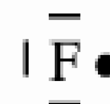
i) Cas des anions

Ajout d'un ou plusieurs électrons à la structure de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de *Pauli, Klechkovski et Hund*

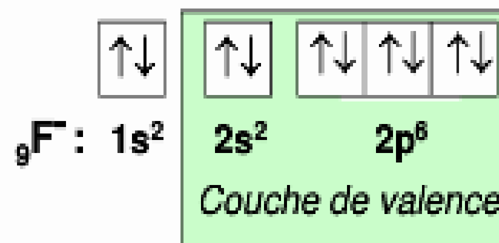
Exemple : ion fluorure $_{9}F^{-}$

Atome $_{9}F$ *9 électrons*





Ion $_{9}F^{-}$ *10 électrons*



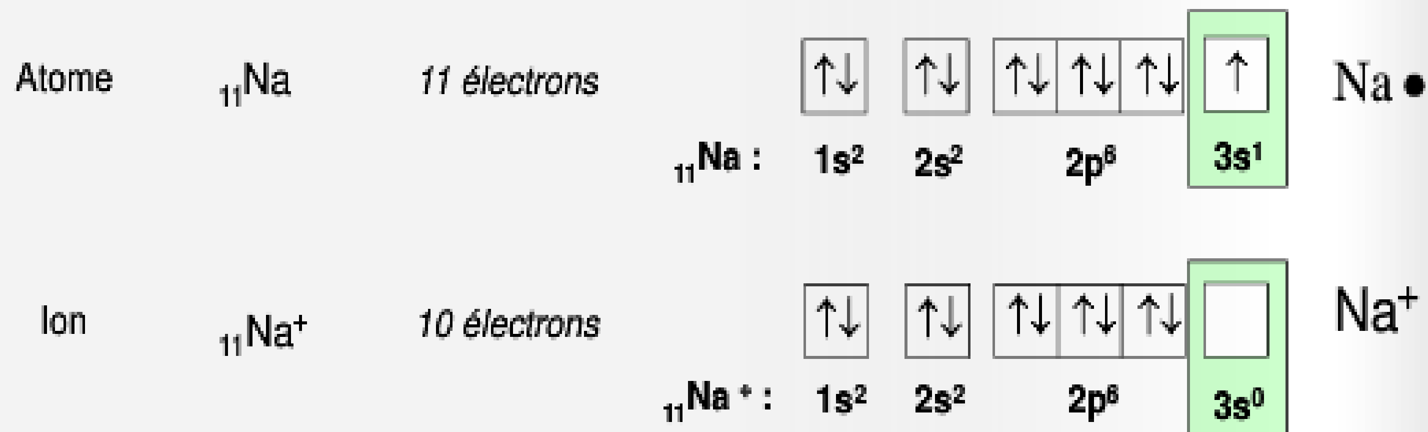


II.5) Configuration électronique des ions à l'état fondamental

ii) Cas des cations

Élimination d'un ou plusieurs électrons à la structure de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de *Pauli, Klechkovski et Hund*

Exemple : ion sodium : $_{11}Na^{+}$



II.5) Configuration électronique des ions à l'état fondamental

iii) Cations des métaux de transition

Les métaux de transition ont un ou des électrons dans leur couche 3d (ou 4d).

Exemples : ions fer : $_{26}Fe^{2+}$ et $_{26}Fe^{3+}$


Fer Fe → Z=26 → $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$


Soit $[_{18}Ar]\ 4s^2\ 3d^6$ → $[_{18}Ar]\ 3d^6\ 4s^2$

Conséquence

Les OA *4s* se « vident » avant *3d*.


$_{26}Fe^{2+}$ → $[_{18}Ar]\ 3d^6\ 4s^0$


$_{26}Fe^{3+}$ → $[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^0$

Remarque : raisonnement identique pour les composés avec des électrons dans leur sous-couche 4d, 4f ou 5f. On vide d'abord les OA 5s, 6s ou 7s.

CQFR

I)

Effet écran

Fondamental → savoir donner l'ordre énergétique des OA grâce au « moyen mnémotechnique ».

II)

Paragraphe très important.

Savoir faire…

→ savoir donner la configuration électronique d'un élément et d'un ion, leur représentation de Lewis, connaître les limites et les exceptions aux règles de remplissage.

Exercices

Question 1. Soient les 10 espèces suivantes :

soufre : $_{16}S$
chlore : $_{17}Cl$
ion chlorure : $_{17}Cl^{-}$
calcium : $_{20}Ca$
scandium : $_{21}Sc$
Titane : $_{22}Ti$
ion titane (II) : $_{22}Ti^{2+}$
Germanium : $_{32}Ge$
chrome : $_{24}Cr$
cuivre : $_{29}Cr$

Donner la configuration électronique de ces espèces dans leur état fondamental, ainsi que leur nombre d'électrons de valence.

Question 2. Combien de doublets d'électrons, d'électrons célibataires et de lacunes électroniques fait apparaître la structure de Lewis du germanium $_{32}Ge$ dans son état fondamental ?

Exercices

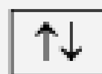
Question 1.

$_{16}S$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ (autre notation possible (cf. ch3) : $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^4$)
Nv = 6 électrons de valence (électrons des sous-couches en rouge)

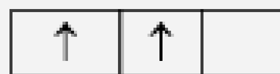
$_{17}Cl$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ (ou $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^5$) ; Nv = 7
$_{17}Cl^-$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ (ou $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^6$) ; Nv = 8
$_{20}Ca$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ (ou $[_{18}Ar]\ 4s^2$) ; Nv = 2
$_{21}Sc$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^1\ 4s^2$) ; Nv = 3
$_{22}Ti$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^2\ 4s^2$) ; Nv = 4
$_{22}Ti^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ (4s^0)$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^2\ (4s^0)$) ; Nv = 2
$_{32}Ge$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$) ; Nv = 4
$_{24}Cr$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^1$) ; Nv = 6
$_{29}Cr$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$) ; Nv = 1

Question 2.

$_{32}Ge$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$ (ou $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$) ; Nv = 4



4s



4p

1 doublet d'électrons
2 électrons célibataires
1 lacune électronique